

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-285624

(43)Date of publication of application : 19.10.1999

(51)Int.Cl.

B01D 53/94
B01D 53/56
B01J 23/42
B01J 23/63
B01J 23/58
F01N 3/08
F01N 3/10
F01N 3/20
F01N 3/24
F01N 3/28
F02D 41/04

(21)Application number : 10-337789

(71)Applicant : FORD GLOBAL TECHNOL INC

(22)Date of filing : 27.11.1998

(72)Inventor : CHATTHA MOHINDER S
KUDLA ROBERT J
MONTREUIL CLIFFORD NORMAN

(30)Priority

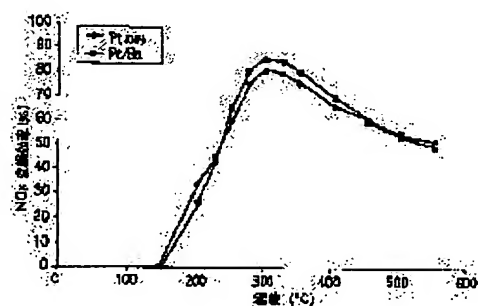
Priority number : 97 992943 Priority date : 18.12.1997 Priority country : US

(54) USE OF PLATINUM/ALUMINA-NITROGEN OXIDE TRAP FOR REDUCING AUTOMOBILE EXHAUST PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ideal NO_x trap material cheaper than a NO_x trap material such as Pt-BaO/alumina catalyst and durable.

SOLUTION: The exhaust gas generated from an internal combustion engine is treated by periodically changing a ratio of air to fuel in the exhaust gas entering the trap between a lean operation and a rich operation so that the nitrogen oxide trap is installed in an exhaust passage, the nitrogen oxides are adsorbed during the lean operation and the nitrogen oxides are released during the rich operation. The trap consists of a porous carrier being substantially alumina, and 0.5-4 wt.% Pt, based on the weight of the carrier, supported on the carrier. The released nitrogen oxides enable to be converted into N₂ and O₂ on novel metal by reduction substance such as hydrocarbon present in the exhaust gas.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the approach of processing the exhaust air from an internal combustion engine -- it is -- (a) -- the porosity support whose most is gamma alumina -- and (b) -- it supports to this support -- having -- the weight of this support -- being based -- 0.5 to 4% of the weight of platinum -- and The process which arranges the nitrogen-oxides trap matter which essentially changes from the noble metals which have palladium, rhodiums, or those mixture to arbitration to the above-mentioned internal combustion engine's flueway, The above-mentioned nitrogen-oxides trap matter is exposed to engine exhaust air [Lean / theoretical air fuel ratio]. The process at which the above-mentioned trap matter adsorbs nitrogen oxides from exhaust air by that cause, How to have the process which purges the above-mentioned trap matter by exposing the process which supervises the amount of the nitrogen oxides adsorbed by the above-mentioned trap matter; and the above-mentioned nitrogen-oxides trap to exhaust air with the air-fuel ratio more rich than theoretical air fuel ratio or it.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach using the nitrogen-oxides trap essentially formed in a gasoline internal combustion engine's flueway only from the noble metals which were supported on the alumina porosity support matter, and which have platinum at least, in order to adsorb nitrogen oxides, and to emit nitrogen oxides during lean burn actuation, when the oxygen density under exhaust air is low.

[0002]

[Description of the Prior Art] A catalyst is used for the pumping system of an automobile in order to change into a more desirable gas the carbon monoxide, the hydrocarbon, and nitrogen oxides (NOx) which were generated in engine performance. When an engine is operated between theoretical air fuel ratio or a slightly rich air-fuel ratio, 14.7 and 14.4 [i.e.,], the catalyst containing platinum and noble metals like a rhodium can change all three gases into coincidence efficiently. Then, such a catalyst is often called a "3 yuan" catalyst.

[0003] However, in order to raise a fuel economy, it is desirable to operate petroleum engine under "lean burn" condition that an air-fuel ratio is larger (generally between 19 and 27) than 14.7. Such a three way component catalyst is not efficient about reduction of NOx under lean burn (hyperoxia) operation, although it is possible to change a carbon monoxide and a hydrocarbon. Then, it is concentrated on by development of a lean burn catalyst in recent years. I hear that one of the defects of some conventional lean burn catalysts is using as the base the zeolite ingredient in which endurance is inferior in a temperature up condition required for the efficient catalysis of a pumping system, and there is. A lean burn catalyst functions so that NOx may be reduced through using a hydrocarbon and a carbon monoxide on a catalyst, and thereby, a hydrocarbon and a carbon monoxide oxidize.

[0004] As for the latest measure which is going to solve the problem of NOx in a lean burn system, it is focused on the NOx trap. That is, nitrogen oxides are absorbed during lean burn actuation, and when the oxygen density under exhaust air is low, it is the ingredient which can emit nitrogen oxides. Then, these traps are used with the engine system in which Lean and rich operation carry out between period change. Alkaline earth metal like the barium used with a precious metal catalyst like platinum is typical in the combination of the ingredient in the conventional trap. The open Europe public presentation patent official report 0613714A2 is indicating that it is possible in nitrogen oxides occlusion or to absorb and to emit NOx into theoretical air fuel ratio or a fuel rich ambient atmosphere on September 7, 1994 under exhaust air of the various combination of platinum or palladium, and an alkali metal, alkaline earth metal, transition metals or a rare earth metal of an excess oxygen condition.

[0005] In the device widely performed about this absorption phenomenon, during lean burn operation, platinum oxidizes NO to NO2 first, and that NO2 forms other matter and nitric-acid compounds, such as barium, after that. In theoretical air fuel ratio or a playback mode [as / in a rich ambient atmosphere], the nitrate is thermodynamically unstable and NOx by which occlusion was carried out is emitted. And NOx carries out catalytic reaction through the reducing substance and platinum under exhaust air like HC and CO, and forms O2 and N2. Then, in order to use the Lean NOx trap, engine control of a hybrid mode is used. The periodic change of the air-fuel ratio is made to be carried out between the Lean operational status of the long period when a trap sorbs NOx excretions, and the short fuel rich condition of a period which is desorbed from adsorbed NOx and reproduces the Lean NOx trap. The U.S. Pat. No. 5473887 number is indicating this kind of exhaust emission control device, and the suggestion about actuation and use of such equipment in it is referred to and incorporated in this specification.

[0006] Carrying out a deer, poisoning of the alkali metal and alkaline earth metal with common being used for an NOx sorption is easily carried out with the sulfur under exhaust air, and they have a fault [say / that alkali metal is influenced most greatly]. Mostly, an automobile Mr. fuel will change to a sulfur compound like SO₂, if it burns including sulfur. If time amount passes, a sulfur compound will react with these trap matter that forms the sulfate which does not return to an absorbing material. These sulfates are inactive to an NOx sorption. As a result, general NOx serves as inactive strongly with the sulfur in a fuel to noble metals and alkaline earth metal like barium.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is the basis of Lean / rich exhaust air condition which we did not expect and discovered here, and about prehension/desorption of nitrogen oxides, I hear that the platinum/alumina catalyst which does not contain basic oxide like BaO reported to be the essential part of a catalyst or SrO function good equally, and it has it. Although Pt-BaO/alumina is excellent for a while to Pt/alumina about NOx processing in being fresh, Pt-BaO/alumina catalyst has the high sensibility to sulfur poisoning, and it turns out that this advantage is lost according to aging. This invention is cheaper than such NOx trap matter, and the ideal NOx trap matter which is durable further again is offered. NOx absorption / desorption capacity required of the NOx trap matter of the ingredient of this invention was what is not expected perfectly for an artificer. It is because an alumina is not a common basic oxide. Although the artificer does not understand the nitrogen-oxides desorption device by Pt/alumina catalyst at present, it is not visible to the thing only based on the basicity of a wash coat.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention is made to the art of exhaust air by using the specific nitrogen-oxides trap matter. The approach is supported by the porosity support whose most is gamma alumina, and (a) (b) support, and has the process which arranges the nitrogen-oxides trap matter which essentially consists of the noble metals which have 0.5 to 4% of the weight of platinum and palladium, rhodiums, or those mixture based on the weight of support to an internal combustion engine's flueway. Palladium or a rhodium, and other noble metals [like] that are the latter preferably may be supported on support with platinum. This approach has the process which purges the trap matter by exposing the nitrogen-oxides trap matter to engine exhaust air [Lean / theoretical air fuel ratio], and exposing further, the process at which the above-mentioned trap matter adsorbs nitrogen oxides from exhaust air by that cause, the process which supervises the amount of the nitrogen oxides adsorbed by the trap matter, and a nitrogen-oxides trap to exhaust air with that air-fuel ratio more rich than theoretical air fuel ratio or it. The support matter is a gamma alumina preferably.

[0009]

[Effect of the Invention] More specifically, by using only the noble metals which have a platinum metal at least showed that the NOx conversion efficiency of the matter was maintained even when the sulfur under exhaust air exists, without [the alkali metal generally used in the nitrogen-oxides trap matter of the conventional technique, and] including alkaline earth metal. As for the conventional absorbing material which contains with platinum an alkaline earth oxide like the barium which carries out poisoning of this easily with sulfur, it turns out by contrast that it is a thing based on the resistance to sulfur formation of the trap matter of this invention. This enables actuation of the trap of this invention which improved as compared with the conventional general trap with it being possible. It is predicted that NOx from which it was desorbed is changed into nitrogen and oxygen on platinum.

[0010]

[Embodiment of the Invention] This invention arranges the NOx trap matter of the noble metals which have platinum at least applied on the alumina matter to an internal combustion engine's flueway as mentioned above, and thereby, the ingredient absorbs NOx during Lean operation, and it releases the absorbed NOx during theoretical air fuel ratio or rich operation. That is, an air-fuel ratio keeps rich between company with Lean.

[0011] The nitrogen-oxides trap matter consists of noble metals which were essentially supported by the support matter (here, it is called the gamma alumina support matter) which is almost gamma alumina and which have platinum at least. In contrast with the common trap matter, another matter like alkali metal (for example, potassium) or an alkaline earth metal (for example, the barium oxide and a strontium oxide) generally supported by alumina support with platinum is not arranged on support with platinum in this invention. That is, in the approach of this invention, only noble metals are almost put on the support of gamma alumina.

[0012] In this invention, "it is almost gamma alumina" means that the support matter has 50% of the weight or more of gamma alumina. If it is 80% or more, it is more desirable, and it is the most desirable if

it is gamma alumina altogether substantially. However, if desirable, in addition to gamma alumina, the gamma alumina support matter may carry out little ** of the ingredients, such as the cerium oxide and the barium oxide which are often added to support, a zirconium dioxide, oxidation run TANTUMU, titanium oxide, a silicon, and an alpha alumina, in order to acquire the oxygen occlusion property for stabilization. This support matter whose most is gamma alumina is desirable from that surface area is large, that an adhesive property is good, and there being few chemistry interactions with the platinum supported there.

[0013] The noble metals which are needed and which have platinum at least may be put on the gamma alumina support matter by what kind of approach, and some of approaches of preparing noble metals in the support matter are well learned for this field. Especially one of the useful approaches twists the water solution or organic solvent solution which has fusibility metallic compounds to infiltrate the gamma alumina support matter. An amino-Pt-nitrate like the third platinic acid of chlorination and tetramine nitric-acid platinum and a compound like Pt-carboxylate are typical at the fusibility platinum containing a compound. Water, an alkali solution like a sodium hydroxide, ethanol, toluene, isopropyl alcohol, an acetone, a methyl ethyl ketone, butyl acetate, and dimethyl formaldehyde are typical as such a solvent, and especially desirable things are water and water / methanol. If it is fusibility and the pyrolysis of that functional group is carried out into a water solution or an organic solvent, it is possible to use on support any platinum compounds which leave only noble metals or its oxide in this sinking-in method. Then, such a compound is called a platinum precursor compound. If another thing of a platinum precursor compound useful to this invention refers to this specification in addition to what was mentioned previously, it will be clear to this contractor.

[0014] According to the above-mentioned sinking-in method, in order to make a catalyst precursor solution, as for a platinum precursor compound, it is common to melt by only mixing a compound to a water solution or an organic solvent. As for the solution of a catalyst compound, it is common to be further thinned for sinking [of support] in. A catalyst precursor solution may form the organic solvent of compatibility, and/or the mixture of a platinum precursor compound again.

[0015] A wash coat will be supported with for example, KIN Aoishi and elevated-temperature stability like a mullite by the base (physical support) of the electric insulation matter in the actual application to a pumping system. Although it is desirable to consist of monolithic magnesium aluminum silicate organizations (that is, KIN Aoishi) as for physical support, this configuration is not important for the catalyst of this invention. As for the surface area of a monolithic organization, according to the result measured by adsorption of N₂, it is desirable that it is 50 - 1000 square meters per 1l. organization. A cel consistency should be maximized to the constant value under constraint of pressure drawdown, and its range of 200 -800 cel is desirable per 1 square inch of cross-sectional area of an organization. As long as a base is a suitable configuration, what kind of thing is sufficient as it, and monolithic honeycomb structure, spinning, the wave foil, or the stratified matter is often used. Probably it will be useful to this invention and still more nearly another matter and configuration suitable for a pumping system will be clear to this contractor from the contents of this specification.

[0016] The wash coat of the support matter may be applied to a base, and you may sink in with a precursor catalyst solution. The wash coat which sank in may be made to apply to a base instead. Generally, a wash coat (support matter) is first established in a base. As for a wash coat, it is ideal that it is for about 25% of the weight of a base (for example, monolith) and about 35%. Although an option will probably be clear furthermore it provides this contractor of this field with a catalyst product from the contents of this specification, a generation method is not important for this invention. It is desirable that platinum makes a slurry the wash coat into which it sank, and applies it to a monolith. Generally, in order for this sinking-in wash coat to decompose the functional group of a catalyst precursor on the occasion of the use in a pumping system and to disappear, it is exposed to a temperature up condition. It is further set as the object of baking.

[0017] If heating is performed in air, a platinum compound may exist as a platinum oxide compound generally disassembled into platinum and oxygen in an elevated temperature. then, it often comes out of it to exist as mixture of platinum and its oxide.

[0018] The support matter is carried so that the weight of platinum may become the range of 0.5-4% of the weight of support. About 2 % of the weight is [that it is desirable to constitute about 1.5 to 2.5% as for platinum, and] the most desirable. Palladium, a rhodium, or another noble metals like those mixture may be contained with platinum. Especially the rhodium is useful although the nitrogen oxides from which it is desorbed during a purge are changed.

[0019] As mentioned above, it is known well that the general NO_x trap using barium or a potassium as an NO_x adsorbent will tend to receive poisoning by the sulfur compound which exists during exhaust air. By

using the matter which does not have alkaline earth metal in essence with noble metals showed that sulfur poisoning was avoided. The amount of support and the sulfur oxide which reacts is reduced and the matter may not be made to carry out sulfur poisoning not much.

[0020] The approach using the nitrogen-oxides trap matter by this invention can have still more nearly another viewpoint. For example, a lean burn catalyst which contains transition metals, such as a catalytic converter using the general three way component catalyst containing another catalyst equipment, for example, palladium etc., to a flueway etc., and silver, copper, may be arranged. For example, these catalysts that are three way component catalysts can be arranged near the upstream of an NOx trap, i.e., an engine. In such arrangement, the three way component catalyst with desirable being arranged near the engine will get warm quickly, and will control engine cold starting excretions more efficiently. Probably, as for an NOx trap, it will be ideal that a low exhaust-gas temperature arranges the effectiveness of an NOx trap to the downstream of the three way component catalyst which is the location which can be made into max. Moreover, it will be protected from the very high exhaust-gas temperature which may do damage to an NOx trap by arranging an NOx trap in the location estranged by the downstream of a three way component catalyst. A three way component catalyst is not effective and occlusion of NOx is carried out to a trap during lean burn operation which NOx passes through a three way component catalyst.

[0021] According to this invention, the process which supervises whenever [trap's to amount's of nitrogen oxides with which this approach's was absorbed by trap matter's, i.e., absorbed nitrogen oxides', fullness] is included. Although it can succeed in this by some approaches, predicting the amount of generating nitrogen oxides to the engine load and hour entry by the mounted computer or measuring the nitrogen-oxides concentration in the nitrogen-oxides trap order location in a path for example, using a nitrogen-oxides sensor are included in them. Probably, an option will be clear to this contractor of this field from this specification, furthermore it supervises the amount of the absorbed nitrogen oxides. When this monitor result shows that a trap should be purged in nitrogen oxides and should be reproduced, as for the trap matter, that air-fuel ratio is exposed during theoretical air fuel ratio or rich engine exhaust air. Do this by performing a little rich engine performance during a short period. The option which generates a rich air-fuel ratio makes a delivery air-fuel ratio small for a hydrocarbon into a trap. Probably, an option will be clearer to this contractor of this field than this specification, furthermore it makes an air-fuel ratio small and sends more rich exhaust air to a trap. About into what kind of thing the approach of predicting the amount of the nitrogen oxides in a trap and the approach of making exhaust air rich, in order to purge a trap are made, it is not important. As for purge actuation, it is common a period required to purge some of nitrogen oxides or all that was absorbed in the stage in which a trap, the engine operation condition chosen for ideal actuation of an engine system, and transposition are possible, and to perform. It may be desirable to change these parameters and to fit purge actuation to trap temperature, if it is utility.

[0022] NOx by which occlusion was carried out is released from the trap matter, and carries out a reduction catalyst reaction on the platinum in a trap according to another reductant which exists during a superfluous hydrocarbon and exhaust air like CO and H₂. Generally released NOx is efficiently changed into N₂ and O₂, and the effectiveness improves, when a rhodium is contained on the wash coat of an NOx trap. However, according to this invention, in order to make it improve further about this point, the 2nd three way component catalyst may be arranged to the downstream of an NOx trap. As for the trap of this invention, it is useful especially to use for the petroleum engine which usually has an air-fuel ratio in the range of 19-27 during lean burn operation.

[0023] In order to examine this invention, granular support is mixed with a catalyst precursor solution, and in order to evaporate a solvent, it is stirred in the state of the temperature up of the range of about 75 to 120 degree C. The support matter with which it sank in is heated in order to decompose a functional group by heating for 4 hours etc. and to make it disappear at 600 degrees C by 1 hour and after that in 320 degrees C. You may sink in platinum to a wash coat base according to sinking [of multiple times] in. It is put in the glass tube sealed by the Xtal glass wool for evaluation in the laboratory of a catalyst.

[0024] In order for a KIN Aoishi honeycomb monolith including the gamma alumina wash coat of 135 % of the weight of examples to carry out the sediment of 2% of the platinum (based on the weight of a wash coat), it sinks in with the third platinic acid solution of chlorination. This monolith is dried at 100 degrees C for 5 hours. And in order that a monolith may be cut to two parts and may settle the wash coat BaO 12% of the weight to a sample, one of the samples soaks it to a barium nitrate solution. It is dried at 100 degrees C for 5 hours, and, as for a sample, both are calcinated at 500 degrees C for 4 hours.

[0025] As for a sample, both are evaluated by the flow reactor about NOx conversion efficiency. Distributed gas is given as follows.

2= 10.0% [of space-velocity =25000/time amount

HC=40ppmCO=2400ppmH₂=800ppmNO_x=600ppmO₂=1400ppmCO(s)] H₂= 10.0% [0026] By adding O₂ (6%) for 1 minute, distributed gas is maintained in a fuel rich condition, and is made rich by adding CO (1%). The modulation of this distributed gas presentation is maintained during catalyst evaluation. NO_x conversion is shown in drawing 1 R> 1. In this experiment, 2OPt/aluminum₃ presentation shows NO_x conversion efficiency somewhat lower than a Pt-Ba catalyst. However, in another experiment, it turned out that it has the NO_x conversion efficiency which is equal to it of 2OPt/BaO/aluminum 2O₃ and Pt/SrO/aluminum₃ catalyst.

[0027] 2OPt/aluminum₃ catalyst stated by 1 two examples is evaluated under a period change condition which described the outline in Example 1 separately and again in Lean and a rich condition. The NO_x conversion efficiency [in / like / a repeat condition] shown by drawing 2 is farther [than the numerical average of Lean and rich NO_x conversion efficiency] high.

[0028] 2OPt/BaO/aluminum₃ catalyst of Example 1 is evaluated as mentioned above again. A result is shown in drawing 3 . These results are the bases of all trial conditions, and it is shown that it is similar in respect of the engine performance.

[0029] The NO_x conversion efficiency about the catalyst of both under Lean and a rich condition is plotted by drawing 4 . Pt/aluminum 2O₃ and Pt/BaO/aluminum 2O₃ are very similar in richness, Lean, and an NO_x trap condition, as shown in this drawing.

[0030] Pt and 2%PT / two catalysts that contain SrO 6% were prepared for the appearance stated in Example 1 32% of examples. The Lean process was estimated like by 350 degrees C by [which adjust a rich process in 15, 30, 45, and 60 seconds] having explained NO_x reduction effectiveness in Example 1, fixing in 60 seconds. An NO_x conversion rate is shown in drawing 5 .

[0031] The catalyst stated by 3 four examples was evaluated by 500 degrees C by the appearance explained in Example 3. The rate of NO_x reduction under various periodic change is shown in drawing 6 R> 6.

[0032] The catalyst which contains Pt 52.1% of examples is established on an alumina (95%) and the monolith of a silica (5%) at the appearance explained in Example 1. It is the basis of a periodic change condition (rich for 1 minute at Lean during 1 minute), and evaluation of the rate of NO_x reduction is carried out to the appearance to which the catalyst was stated in Example 1. Maximum NO_x conversion efficiency was 76%.

[0033] The catalyst which contains Pt 61.9% of examples is established on a multiple oxide monolith (97% alumina, 3% titania). As for a catalyst, evaluation of NO_x reduction is carried out under a repeat condition (it is 1-minute Lean and rich for 1 minute). The rate of maximum NO_x reduction is 74%.

[0034] The catalyst which contains Pt 72% of examples is established on a multiple oxide monolith (98% alumina, 2% zirconia) at the appearance explained in Example 1. As for a catalyst, evaluation of NO_x reduction is carried out under a periodic change condition (it is 1-minute Lean and rich for 45 seconds). The rate of maximum NO_x reduction is 59%. The criteria trap catalyst which contains BaO 7% showed the NO_x reduction effectiveness which should be compared in a trial condition.

[0035] Example 8 Seria (2 % of the weight) is put on the alumina monolith explained in Example 1, and it is evaluated by the appearance which Pt and the catalyst which contains Rh 0.5% were prepared 1.9%, and was explained in Example 1. The maximum NO_x conversion efficiency (rich for 1 minute at Lean during 1 minute) in a periodic condition is 77%.

[Translation done.]

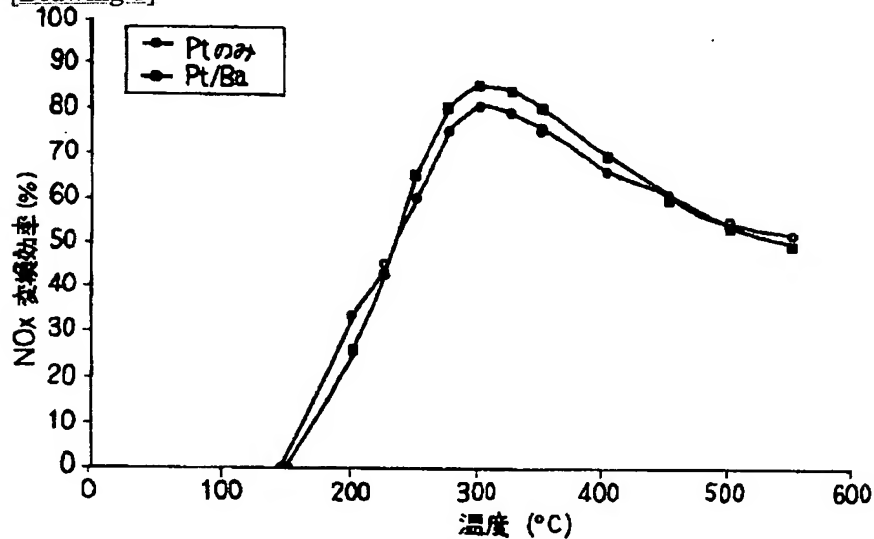
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

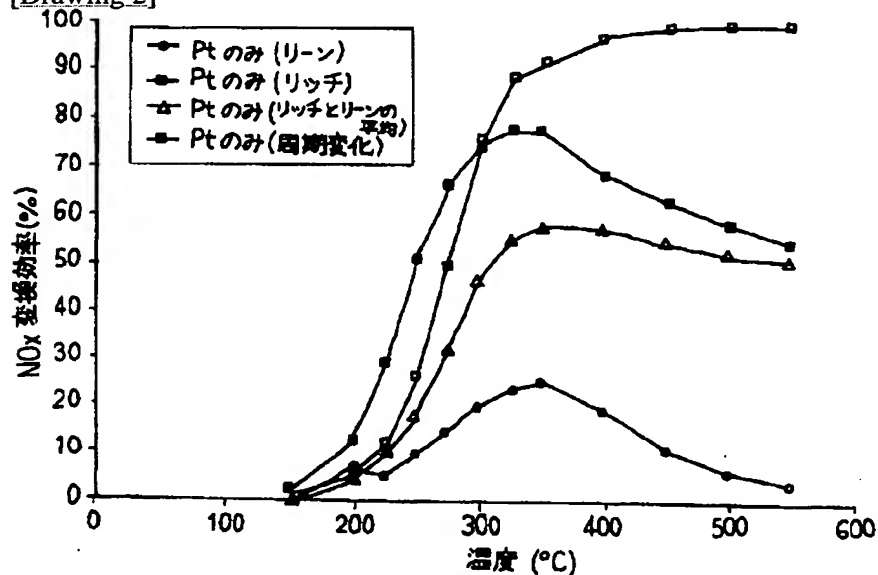
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

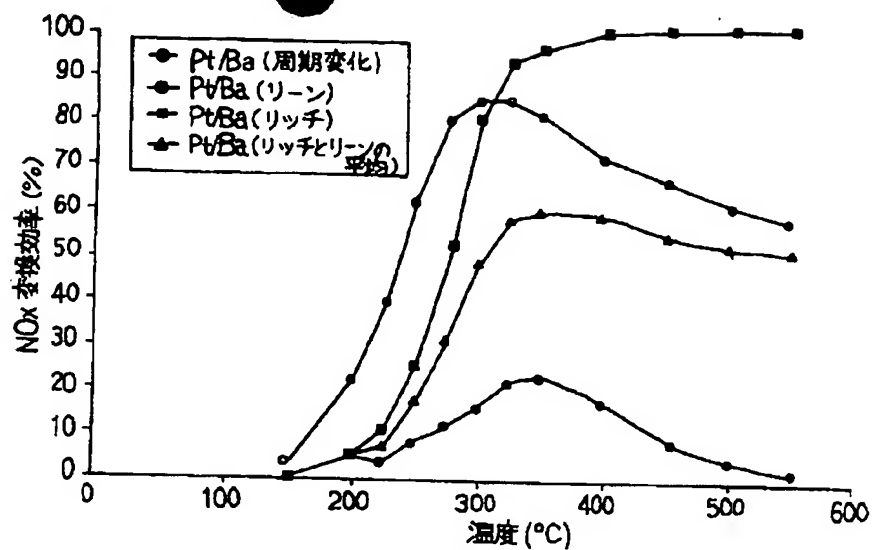
[Drawing 1]



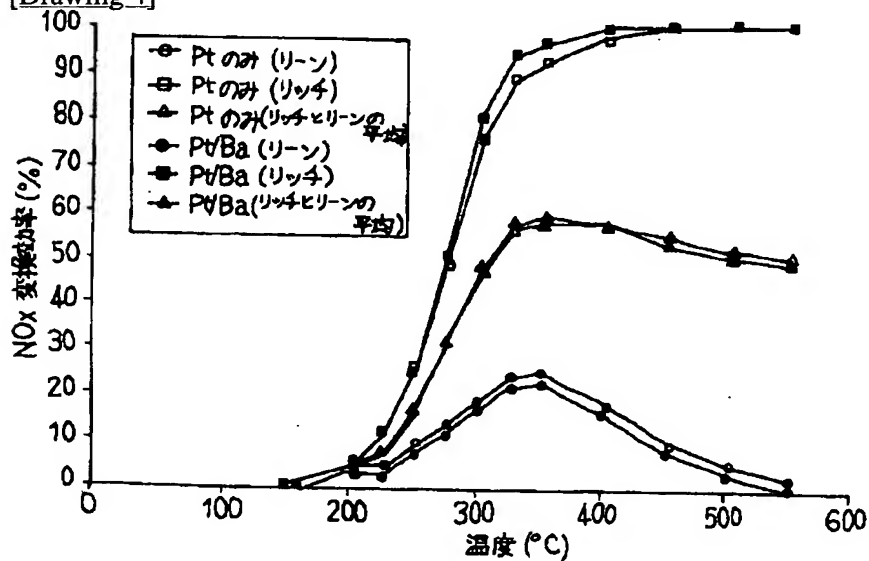
[Drawing 2]



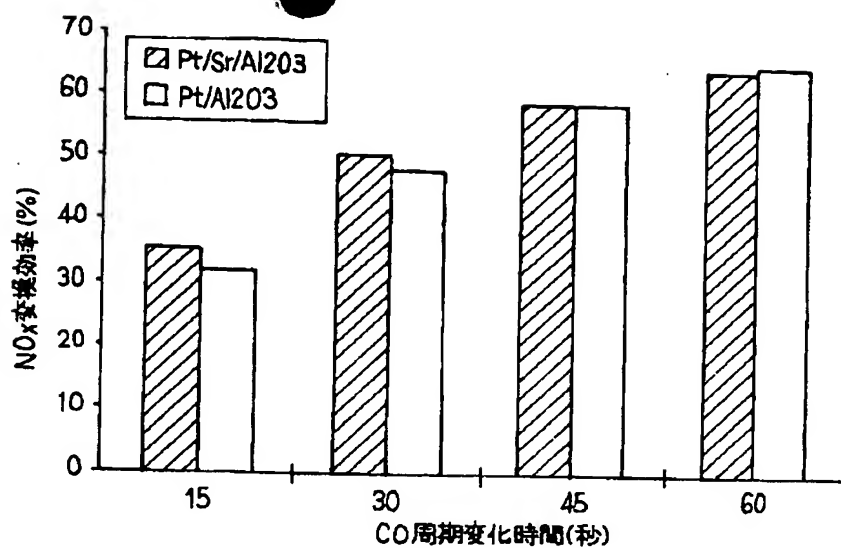
[Drawing 3]



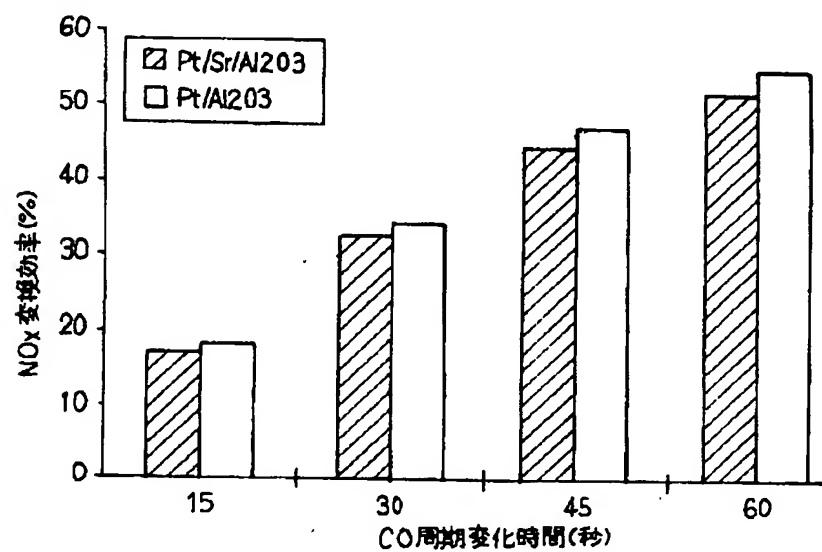
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 8 5 6 2 4

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int. Cl. ⁶		識別記号		F I	
B O 1 D	53/94			B O 1 D	53/36 1 O 1 A
	53/56			B O 1 J	23/42 Z A B A
B O 1 J	23/42	Z A B			23/58 A
	23/63			F O 1 N	3/08 Z A B A
	23/58				3/10 A
審査請求		未請求	請求項の数 1	O L	(全 9 頁)
					最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-337789	(71) 出願人	597092978
(22) 出願日	平成10年(1998)11月27日		フォード、グローバル、テクノロジーズ、 インコーポレーテッド
(31) 優先権主張番号	08/992943		FORD GLOBAL TECHNOLOGIES, INC.
(32) 優先日	1997年12月18日		アメリカ合衆国ミシガン州、ディアボーン、 パークレイン、タワーズ、イースト、911
(33) 優先権主張国	米国 (U S)	(72) 発明者	モヒンダー、エス、チャッタ
			アメリカ合衆国ミシガン州ノーズビル、セ ブン・マイル・ロード、7875
		(74) 代理人	弁理士 三原 靖雄

最終頁に続く	
--------	--

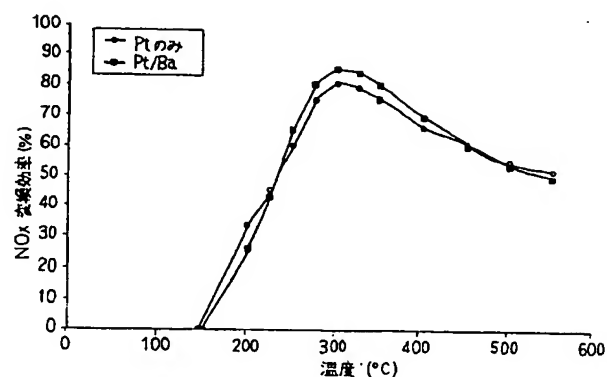
(54) 【発明の名称】 自動車の排出物削減のための白金／アルミナ・窒素酸化物ト

ラップの使用

(57) 【要約】

【課題】 Pt-BaO／アルミナ触媒の様なNO_xトラップ物質よりも安価であり、更にまた耐久性がある、理想的なNO_xトラップ物質を提供する。

【解決手段】 本発明は、窒素酸化物トラップを排気通路中に配置し、リーン運転中にトラップが窒素酸化物を吸収し、リッチ運転中に窒素酸化物を脱離する様に、トラップに入る排気の空燃比をリーンとリッチとの間で周期変化することによって、内燃機関が発生した排気进行处理する方法である。トラップは本質的に、(a) 殆どがγアルミナである多孔質担体及び、(b) 担体に担持され、担体の重量に基づいて0.5から4重量%の白金からなる。脱離された窒素酸化物は、排気中に存在する炭化水素の様な還元物質により貴金属上でN₂及びO₂へと変換され得る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】内燃機関からの排気処理する方法であって、

(a) 殆どが γ アルミナである多孔質担体及び、

(b) 該担体に担持され、該担体の重量に基づいて 0.5 から 4 重量% の白金及び、任意にパラジウム、ロジウム又はそれらの混合物を有する貴金属から本質的に成る窒素酸化物トラップ物質を上記内燃機関の排気通路に配置する工程、

上記窒素酸化物トラップ物質を理論空燃比よりもリーンなエンジン排気に曝し、それにより上記トラップ物質が排気から窒素酸化物を吸着する工程、

上記トラップ物質により吸着された窒素酸化物の量を監視する工程、及び上記窒素酸化物トラップをその空燃比が理論空燃比又はそれよりリッチである排気に曝すことにより、上記トラップ物質をパージする工程を有する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リーンバーン作動中に窒素酸化物を吸着し、排気中の酸素濃度が低い場合には窒素酸化物を放出するために、ガソリン内燃機関の排気通路に、アルミナ多孔質担体物質上に担持された少なくとも白金を有する貴金属のみから本質的に形成された窒素酸化物トラップを用いる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車の排気システムには、エンジン作動中に発生した一酸化炭素、炭化水素及び窒素酸化物

(NO_x) をより望ましい気体へと変換するために、触媒が用いられる。理論空燃比又はわずかにリッチな空燃比つまり、14.7 と 14.4 の間でエンジンが運転される場合には、白金及びロジウムのような貴金属を含む触媒は 3 つの気体全てを同時に効率的に変換することが可能である。それで、その様な触媒はしばしば「三元」触媒と呼ばれる。

【0003】しかしながら、燃料経済性を高めるために、空燃比が 14.7 より大きい (一般的には 19 と 27 との間) 「リーンバーン」状態のもとでガソリン・エンジンを運転することが望ましい。その様な三元触媒は一酸化炭素及び炭化水素を変換することは可能であるが、リーンバーン (酸素過剰) 運転中の NO_x の削減に関しては効率的ではない。そこで近年、リーンバーン触媒の開発に注力されている。従来のいくつかのリーンバーン触媒の欠陥の一つは、排気システムの効率的な触媒作用に必要な昇温状態において耐久性が劣るゼオライト材料をベースにしているということである。リーンバーン触媒は、触媒上で炭化水素及び一酸化炭素を用いることを通じて NO_x を削減する様に機能し、それにより、炭化水素及び一酸化炭素が酸化される。

【0004】リーンバーン・システムにおける NO_x の

問題を解決しようとする最近の取り組みは、 NO_x トラップに焦点が絞られている。つまり、リーンバーン作動中に窒素酸化物を吸収し、排気中の酸素濃度が低い場合には窒素酸化物を放出することが可能な材料である。それで、これらのトラップは、リーン及びリッチ運転の間周期変化するエンジン・システムと共に用いられる。従来のトラップにおける材料の組み合わせで代表的なのは、白金の様な貴金属触媒と共に用いるバリウムの様なアルカリ土類金属である。1994 年 9 月 7 日公開のヨーロッパ公開特許公報 0 6 1 3 7 1 4 A 2 は、白金又はパラジウムと、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属又は希土類金属との種々の組み合わせが、過剰酸素状態の排気のもとで窒素酸化物を吸蔵又は吸収し、理論空燃比又は燃料リッチ雰囲気中に NO_x を放出することが可能であることを開示している。

【0005】この吸収現象について広く行われる機構は、リーンバーン運転中に白金が最初に NO を NO_2 へと酸化し、その NO_2 がその後例えばバリウムなどの他の物質と硝酸化合物を形成するというものである。理論空燃比又はリッチ雰囲気における様な再生モードにおいて、硝酸塩は熱力学的に不安定であり、そして吸蔵された NO_x が放出される。そして NO_x が、 HC 及び CO の様な排気中の還元物質と白金を介して触媒反応して、 O_2 及び N_2 を形成する。それで、リーン NO_x トラップを用いるために、ハイブリッド・モードのエンジン制御が用いられる。空燃比は、トラップが NO_x 排出物を収着する長い期間のリーン運転状態と、吸着された NO_x を脱離しリーン NO_x トラップを再生する短い期間の燃料リッチ状態との間で、周期変化する様にされる。米国特許 5 4 7 3 8 7 号はこの種の排気浄化装置を開示しており、その中のその様な装置の作動及び使用についての示唆は、本明細書において参照され組み込まれている。

【0006】 NO_x 収着に用いられるのが一般的なアルカリ金属及びアルカリ土類金属は、しかしながら、排気中の硫黄により容易に被毒し、アルカリ金属が最も大きく影響を受けるといふ、欠点を持つ。自動車様燃料は大抵、硫黄を含み、それが燃焼すると、 SO_2 の様な硫黄化合物に変化する。時間が経過すると、硫黄化合物は、吸収物質に戻ることはない硫酸エステルを形成するこれらのトラップ物質と反応する。これらの硫酸エステルは NO_x 収着に対して不活性である。結果として、貴金属及びバリウムの様なアルカリ土類金属に対して一般の NO_x は、燃料中の硫黄により強く不活性となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ここで、我々が予期せず発見したのは、触媒の本質部分であると報告されている BaO 又は SrO の様な塩基性酸化物を含むことのない、白金/アルミナ触媒が、リーン/リッチ排気状態のもとで、窒素酸化物の捕捉/脱離について、等しく良好

に機能するということである。フレッシュの場合には Pt-BaO/アルミナが、NO_x 処理について、Pt/アルミナに対して少し優れているにもかかわらず、Pt-BaO/アルミナ触媒は硫黄被毒に対しての感度が高く、時効によりこの利点を失うことが判っている。本発明は、その様な NO_x トラップ物質よりも安価であり、更にまた耐久性がある、理想的な NO_x トラップ物質を提供する。本発明の材料の NO_x トラップ物質に要求される NO_x 吸収/脱離能力は発明者にとって完璧に予期せぬものであった。というのはアルミナは一般的な塩基性酸化物ではないからである。現時点で、発明者は Pt/アルミナ触媒による窒素酸化物脱離機構を理解していないが、ウォッシュコートの塩基性度だけに基づくものには見えない。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の窒素酸化物トラップ物質を用いることによる排気処理方法に対してなされている。その方法は、(a) 殆どが γ アルミナである多孔質担体及び、(b) 担体に担持され、担体の重量に基づいて 0.5 から 4 重量%の白金及び、パラジウム、ロジウム又はそれらの混合物を有する貴金属から本質的に成る窒素酸化物トラップ物質を内燃機関の排気通路に配置する工程を、有する。パラジウム又はロジウム、好ましくは後者である様な他の貴金属を、白金と共に担体上に担持しても良い。この方法は更に、窒素酸化物トラップ物質を理論空燃比よりもリーンなエンジン排気に晒し、それにより上記トラップ物質が排気から窒素酸化物を吸着する工程、トラップ物質により吸着された窒素酸化物の量を監視する工程及び、窒素酸化物トラップをその空燃比が理論空燃比又はそれよりリッチである排気に晒すことにより、トラップ物質をパージする工程を有する。担体物質は好ましくは、ガンマ・アルミナである。

【0009】

【発明の効果】従来技術の窒素酸化物トラップ物質において一般的に用いられているアルカリ金属、より具体的には、アルカリ土類金属を含まずに、少なくとも白金金属を有する貴金属のみを用いることによって、その物質の NO_x 変換効率は排気中の硫黄が存在する場合でさえも保たれることが判った。これは、硫黄により容易に被毒するバリウム様なアルカリ土類酸化物を白金と共に含む従来の吸収物質とは対照的に、本発明のトラップ物質の硫黄形成に対する抵抗に基づくものであることが判る。これは、従来の一般的なトラップと比較して向上した本発明のトラップの動作を可能と可能とする。脱離した NO_x は、白金上で窒素と酸素に変換されると予測される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、上述の様に、アルミナ物質上に塗布された少なくとも白金を有する貴金属の N

O_x トラップ物質を内燃機関の排気通路に配置し、それにより、その材料がリーン運転中に NO_x を吸収し、理論空燃比又はリッチ運転中にその吸収した NO_x を解放する。つまり空燃比がリーンとリッチの間を行き来する。

【0011】窒素酸化物トラップ物質は、本質的に、殆ど γ アルミナである担体物質（ここでは γ アルミナ担体物質と呼ぶ）に担持された少なくとも白金を有する貴金属からなる。一般的なトラップ物質とは対照的に、本発明においては、アルカリ金属（例えばカリウム）やアルカリ土類金属（例えば酸化バリウムや酸化ストロンチウム）の様な一般的に白金と共にアルミナ担体に担持される別の物質は、白金と共に担体上に配されることはない。つまり、本発明の方法においては、殆ど γ アルミナの担体には、貴金属だけが載せられる。

【0012】本発明において「殆ど γ アルミナ」とは、担体物質が 50 重量%以上の γ アルミナを有することを意味する。80%以上であればより好ましく、実質的に全て γ アルミナであれば最も好ましい。しかしながら、もし望ましいのであれば、γ アルミナに加えて、γ アルミナ担体物質は、安定化のため又は酸素吸蔵特性を得るために担体にしばしば加えられる、酸化セリウム、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、酸化ランタニウム、酸化チタン、けい素及びアルファ・アルミナなどの材料を少量有しても良い。殆どが γ アルミナであるこの担体物質は、表面積が大きいこと、接着性が良好なこと及び、そこに担持される白金との化学相互作用が少ないことから、望ましいものである。

【0013】必要とされる、少なくとも白金を有する貴金属は、いかなる方法によって γ アルミナ担体物質に載せられても良く、担体物質に貴金属を設ける方法のいくつかは、この分野では良く知られている。特に有用な方法の一つは、可溶性金属化合物を有する水溶液又は有機溶媒溶液を γ アルミナ担体物質に含浸させることによる。化合物を含む可溶性白金で典型的であるのは、塩化第三白金酸、テトラミン硝酸白金の様なアミノ-Pt-硝酸塩及び Pt-カルボン酸エステルの様な化合物である。その様な溶媒として典型的なのは、水、水酸化ナトリウムの様なアルカリ溶液、エタノール、トルエン、イソプロピル・アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸ブチル及びジメチルホルムアルデヒドであり、特に好ましいのは水及び水/メタノールである。水溶液又は有機溶媒中において可溶性であり、その官能基が熱分解されると担体上に貴金属又はその酸化物のみを残すいかなる白金化合物も、この含浸法において用いることが可能である。それで、その様な化合物は白金前駆体化合物と呼ばれる。先に挙げたものに加えて本発明に有用な白金前駆体化合物の別のものは、本明細書を参照すれば当業者には明白であろう。

【0014】上述の含浸法によれば、白金前駆体化合物

は、触媒前駆体溶液を作るために、単に化合物を水溶液又は有機溶媒に混合することで溶けるのが一般的である。触媒化合物の溶液は担体の含浸のために更に薄められるのが一般的である。触媒前駆体溶液はまた、相溶性の有機溶剤及び／又は白金前駆体化合物の混合物をなしでも良い。

【0015】排気システムへの現実の応用においては、ウォッシュコートが、例えばキン青石、ムライトの様な高温安定で電気絶縁物質の基体（物理的担体）に担持されることになろう。物理的担体は、モノリシック・マグネシウム珪酸アルミニウム組織（つまりキン青石）で構成されるのが好ましいが、本発明の触媒にこの構成は重要ではない。モノリシック組織の表面積は、N₂の吸着により計測された結果によれば、1リットルの組織あたり50-1000平方メートルであるのが好ましい。セル密度は圧力降下の制約のもとでの一定値まで最大化されるべきで、組織の断面積1平方インチあたり200-800セルの範囲が好ましい。基体は、適切な構成であればいかなるものでも良く、しばしば用いられるのは、モノリシック・ハニカム構造、紡糸、波形フォイル又は層状物質である。本発明に有用で排気システムに適した更に別の物質及び構成は、この明細書の内容から当業者には明らかであろう。

【0016】担体物質のウォッシュコートを基体に塗布し、前駆体触媒溶液で含浸しても良い。代わりに、含浸したウォッシュコートを基体に塗布させても良い。一般的に、ウォッシュコート（担体物質）は最初に基体に設けられる。ウォッシュコートは基体（例えばモノリス）の重量の約25%と約35%の間であるのが理想的である。本明細書の内容からこの分野の当業者には触媒生成物を提供する更に別の方法は明らかであろうが、生成方法が本発明に重要なのではない。白金が含浸されたウォッシュコートをスラリーとし、それをモノリスに塗布するのが好ましい。一般的に、排気システムにおける使用に際して、この含浸ウォッシュコートは、触媒前駆体の官能基を分解し消滅するために、昇温状態で晒される。それは更に焼成の対象となる。

【0017】加熱が空気中で行われると、一般的に高温において白金と酸素に分解する酸化白金化合物として白金化合物が存在し得る。それで、それは白金及びその酸化物の混合物として存在することがしばしばである。

【0018】担持物質は、担体の重量の0.5-4%の範囲に白金の重量がなる様に、載せられる。白金は約1.5-2.5%を構成するのが好ましく、最も好ましいのは約2重量%である。パラジウム、ロジウム又はそれらの混合物の様な別の貴金属が白金と共に含まれても良い。ロジウムは特に、パージ中に脱離する窒素酸化物を変換するのに有用である。

【0019】上述の様に、NO_x吸着剤としてバリウム又はカリウムを用いる一般的なNO_xトラップは、排気

中に存在する硫黄化合物による被毒を受けやすいことが良く知られている。本質的に貴金属を持ち本質的にアルカリ土類金属を持たない物質を用いることによって、硫黄被毒を避けられることが判った。担体と反応する酸化硫黄の量を減らして、その物質があまり硫黄被毒しない様にし得るのである。

【0020】本発明による窒素酸化物トラップ物質を用いる方法は更に別の観点を持ち得る。例えば、排気通路に別の触媒装置例えば、パラジウムなどを含む一般的な三元触媒を用いる触媒コンバーターや、銀、銅などの遷移金属を含む様なリーன்பーン触媒を配置しても良い。例えば三元触媒であるこれらの触媒は、NO_xトラップの上流側すなわちエンジンのより近くに配置することが出来る。その様な配置において、エンジンの近くに配置されるのが好ましい三元触媒は迅速に暖まり、より効率的にエンジン冷間始動排出物を抑制することになろう。NO_xトラップは、低い排気温度がNO_xトラップの効率を最大とし得る場所である三元触媒の下流側に配置するのが理想的であろう。また、NO_xトラップが三元触媒の下流側で離間した位置に配置されることにより、NO_xトラップに損傷を与える可能性のある非常に高い排気温度から保護されることになる。三元触媒が有効ではなく、NO_xが三元触媒を通り抜けるリーன்பーン運転中において、NO_xはトラップに吸蔵される。

【0021】本発明によれば、この方法がトラップ物質に吸収された窒素酸化物の量、つまり吸収された窒素酸化物に対するトラップの充満度を監視する工程を含む。これは、いくつかの方法により為し得るであろうが、それらには、車載コンピューターによるエンジン負荷及び時間情報に対する発生窒素酸化物量を予測すること、又は、例えば窒素酸化物センサーを用いて通路中の窒素酸化物トラップの前後位置における窒素酸化物濃度を計測することが含まれる。吸収された窒素酸化物の量を監視する更に別の方法は、本明細書からこの分野の当業者には明らかであろう。この監視結果から、トラップが窒素酸化物のパージをされ再生されるべきであることが判った場合には、トラップ物質はその空燃比が理論空燃比又はリッチであるエンジン排気中に晒される。これは、短時間やリッチなエンジン作動を行なうことによりなされ得る。リッチ空燃比を発生する別の方法はトラップの中に炭化水素を送り空燃比を小さくするものである。空燃比を小さくしてトラップへよりリッチな排気を送る更に別の方法は、本明細書よりこの分野の当業者には明らかであろう。トラップ中の窒素酸化物の量を予測する方法や、トラップをパージするために排気をリッチにする方法をどの様なものにするかについては、重要ではない。パージ動作は、トラップとエンジン・システムの理想的な動作のために選択された、エンジン運転状態と互換可能な時期において、吸収された窒素酸化物のいくらか又は全てをパージするのに必要な期間、実行されるの

が一般的である。パージ動作に役立つものであれば、これらのパラメーターを変化させトラップ温度に適合させたりすることが望ましいかもしれない。

【0022】吸蔵されたNO_xはトラップ物質から解放され、過剰な炭化水素及びCO及びH₂の様な排気中に存在する別の還元体により、トラップ中の白金上で還元触媒反応する。一般的に、解放されたNO_xは効率的にN₂とO₂に変換され、その効率はロジウムがNO_xトラップのウォッシュコートに含まれる場合には向上する。しかしながら、本発明によれば、この点に関し更に向上させるために、第2三元触媒をNO_xトラップの下流側に配置しても良い。本発明のトラップは、リーンバーン運転中に空燃比が通常19-27の範囲にあるガソリン・エンジンに用いるのが特に有用である。

【0023】本発明を試験するために、粒状の担体が触媒前駆物質溶液と混合され、溶媒を蒸発させる為に約75-120℃の範囲の昇温状態でかき混ぜられる。含浸された担体物質は、例えば320℃において1時間そしてその後で600℃で4時間加熱する等により、官能基を分解し消滅させるために加熱される。白金を、複数回の含浸によりウォッシュコート基体へ含浸しても良い。触媒の実験室での評価のために、それは水晶ガラスウールで密封されたガラス・チューブに詰められる。

【0024】例1

35重量%のガンマ・アルミナ・ウォッシュコートを含むキン青石ハニカム・モノリスが、2%の白金（ウォッシュコートの重量による）を沈積させるために塩化第三白金酸溶液により含浸される。このモノリスは100℃で5時間乾燥される。そしてモノリスは2部分へ切断され、試料へウォッシュコートBaOを12重量%沈殿させるために、試料の一つが硝酸バリウム溶液へ漬けられる。それが100℃で5時間乾燥させられそして、試料は両方共500℃で4時間焼成される。

【0025】試料は両方ともNO_x変換効率について、流通反応装置で評価される。供給ガスは以下の様に与えられる。

空間速度=25000/時間

HC=40ppm

CO=2400ppm

H₂=800ppm

NO_x=600ppm

O₂=1400ppm

CO₂=10.0%

H₂=10.0%

【0026】供給ガスはO₂（6%）を1分間加えることにより燃料リッチ状態を保たれ、そして、CO（1%）を加えることによりリッチとされる。この供給ガス組成の変調は触媒評価中には保たれる。NO_x変換が図1に示されている。この実験において、Pt/A12O₃組成はPt-Ba触媒よりも少し低いNO_x変換効率

を示す。しかしながら別の実験において、Pt/BaO/A12O₃及びPt/SrO/A12O₃触媒のそれに匹敵するNO_x変換効率を持つことが判った。

【0027】例2

例1で述べられたPt/A12O₃触媒が、リーン及びリッチ状態において別々にそしてまた、例1において概略を述べた様な周期変化状態のもとで評価される。図2で示される様に、繰り返し状態におけるNO_x変換効率は、リーンとリッチのNO_x変換効率の数値平均よりもはるかに高い。

【0028】例1のPt/BaO/A12O₃触媒はまた上述の様に評価される。結果が図3に示される。これらの結果は全ての試験状態のもとで、性能の面で類似していることを示している。

【0029】リーン及びリッチ状態のもとでの両方の触媒についてのNO_x変換効率が、図4にプロットされている。Pt/A12O₃とPt/BaO/A12O₃は、この図から判る様にリッチ、リーン及びNO_xトラップ状態において非常に類似している。

【0030】例3

2%Pt及び2%PT/6%SrOを含む2つの触媒が、例1で述べた様に用意された。NO_x削減効率が例1で説明された様に350℃で、リーン工程は60秒間に固定しながらリッチ工程を15, 30, 45及び60秒間に調整することにより評価された。NO_x変換率が図5に示される。

【0031】例4

例3で述べた触媒は、例3で説明した様に500℃で評価された。種々の周期変化のもとでのNO_x削減率が図6に示されている。

【0032】例5

2. 1%Ptを含む触媒が例1で説明された様にアルミナ（95%）及びシリカ（5%）のモノリス上に設けられる。触媒は、例1で述べられた様に、周期変化状態（1分間リーンで1分間リッチ）のもとで、NO_x削減率の評価がされる。最大NO_x変換効率は76%であった。

【0033】例6

1. 9%Ptを含む触媒が、複合酸化物モノリス（97%アルミナ、3%チタニア）上に設けられる。触媒は、繰り返し状態（1分リーンで、1分リッチ）のもとでNO_x削減の評価がされる。最大NO_x削減率は74%である。

【0034】例7

2%Ptを含む触媒が、例1で説明された様に複合酸化物モノリス（98%アルミナ、2%ジルコニア）上に設けられる。触媒は、周期変化状態（1分リーンで、45秒リッチ）のもとでNO_x削減の評価がされる。最大NO_x削減率は59%である。7%BaOを含む基準トラップ触媒は、試験状態においては比較すべきNO_x削減

効率を示した。

【0035】例8

セリア（2重量%）が、例1で説明したアルミナ・モノリスに載せられ、1.9%Pt及び0.5%Rhを含む触媒が用意され例1で説明した様に評価される。周期状態における最大NO_x変換効率（1分間リーンで1分間リッチ）は77%である。

【図面の簡単な説明】

【図1】一方は本発明の実施例によるもので、他方はバリウム-白金/アルミナである2つのリーンNO_xトラ 10 ップの窒素酸化物変換効率を示すグラフである。

【図2】本発明の実施例による白金のみのトラップの窒素酸化物変換効率を示すグラフである。

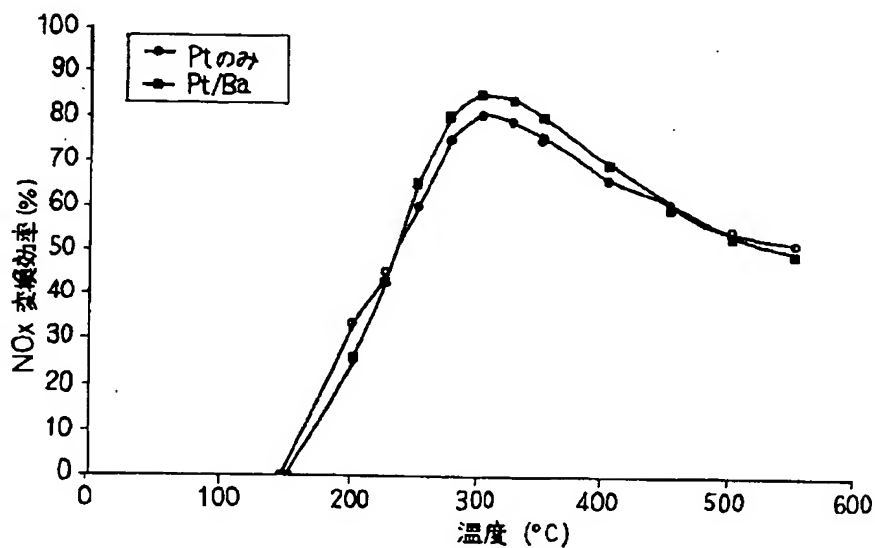
【図3】本発明の実施例ではない、Pt-Ba/アルミナを用いたNO_xトラップの比較例の窒素酸化物変換効率を示すグラフである。

【図4】本発明によるPt/アルミナの実施例及びPt-Ba/アルミナの比較例によるリーンNO_xトラップの周期変化中における窒素酸化物変換効率を示すグラフである。

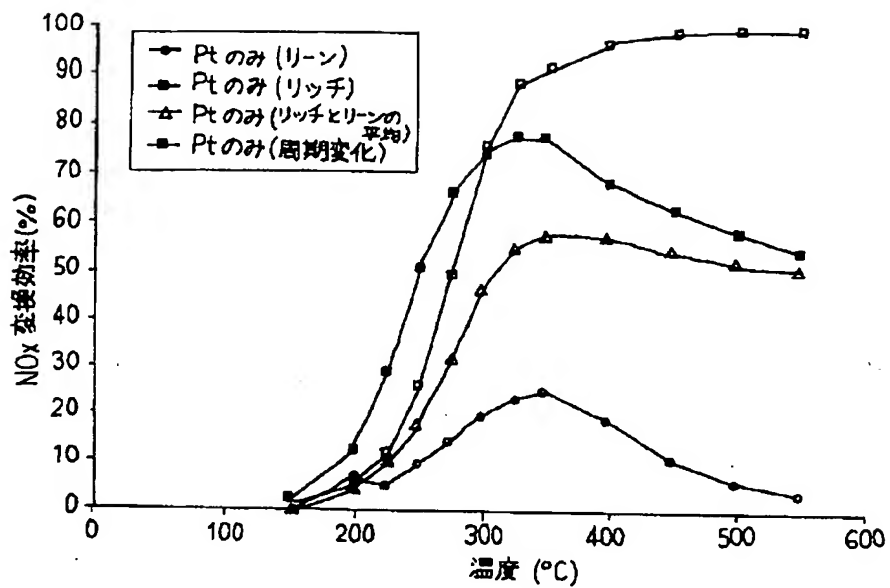
【図5】本発明実施例のNO_xトラップ及び比較例のNO_x変換効率をサイクル時間に対して示すグラフである。

【図6】本発明実施例のNO_xトラップ及び比較例のNO_x変換効率をサイクル時間に対して示すグラフである。

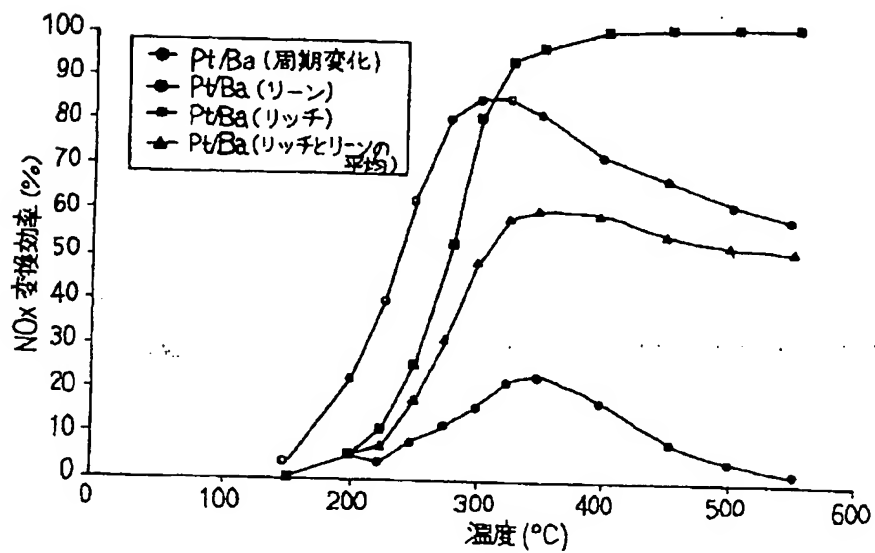
【図1】



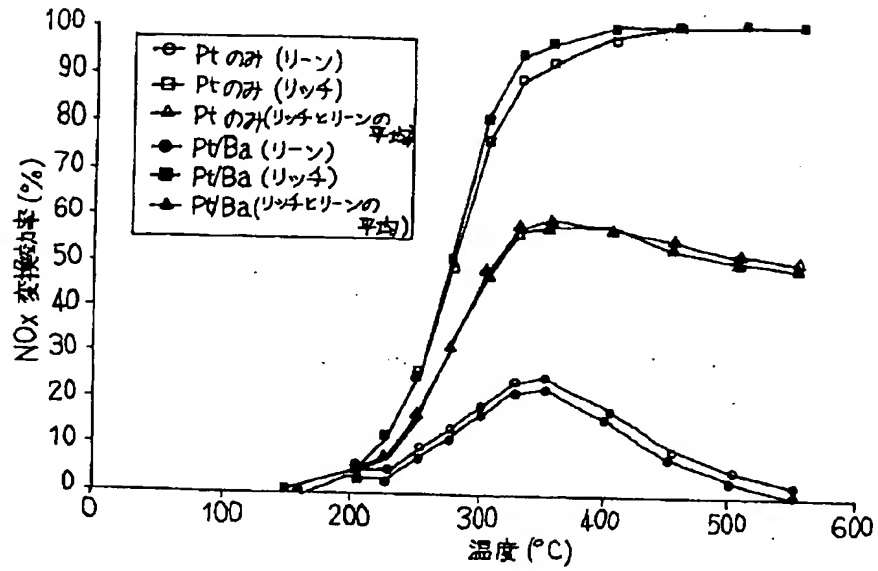
【図 2】



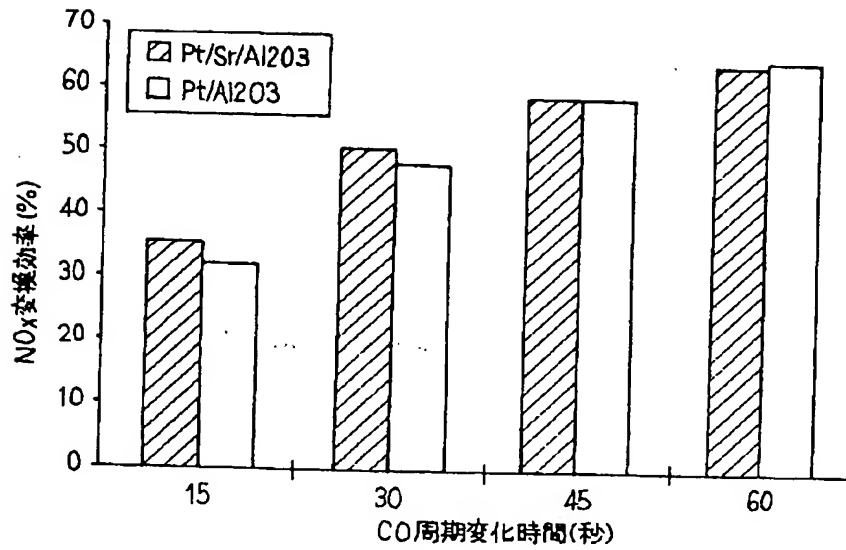
【図 3】



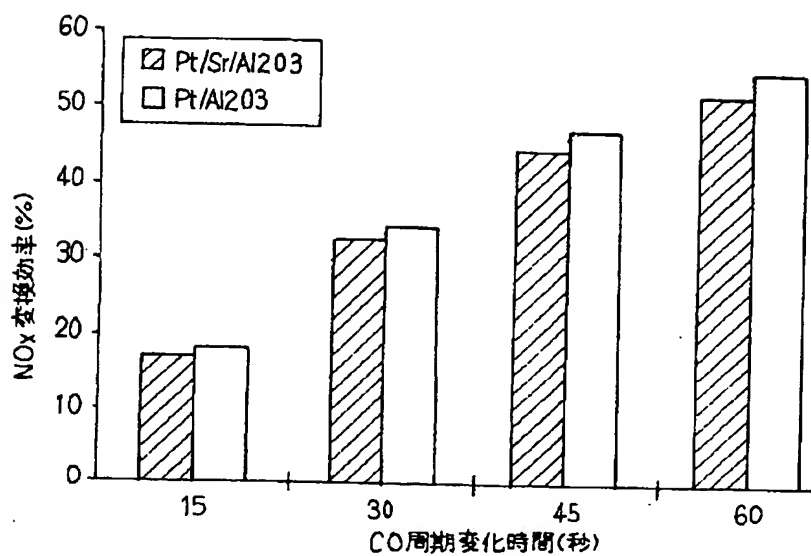
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

F 0 1 N 3/08

Z A B

F 0 1 N 3/20

B

3/10

3/24

R

3/20

3/28

3 0 1 C

3/24

F 0 2 D 41/04

3 0 5 Z

3/28

3 0 1

B 0 1 D 53/34

1 2 9 Z

F 0 2 D 41/04

3 0 5

53/36

1 0 2 A

B 0 1 J 23/56

3 0 1 A

(72) 発明者 ロバート、ジェイ、クドラ
アメリカ合衆国ミシガン州ウォーレン、キ
ュリー、2 1487

(72) 発明者 クリフォード、ノーマン、モントロイル
アメリカ合衆国ミシガン州ファーミント
ン、ファーミントン・ロード、21900

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.